

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231317

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 4/68

C 0 8 F 4/68

4/69

4/69

10/00

10/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-33631

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月18日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 谷 一英

神戸市兵庫区石井町5丁目4番2号

(72) 発明者 真島 和志

大阪府池田市満寿美町7-4-A

(72) 発明者 押木 俊之

大阪府池田市鉢塚3-4-13-6

(72) 発明者 浦田 尚男

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 α -オレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 バナジウム又はクロムを含む新しい触媒を用いて α -オレフィンを重合する方法を提供する。

【解決手段】 多座含窒素化合物が配位したバナジウム又はクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物との組合せから成る触媒を用い、液相中で α -オレフィンを重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多座含窒素化合物が配位したバナジウム又はクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物との少くとも2成分の組合せから成る触媒の存在下に、液相中で α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィン重合体の製造方法。

【請求項2】 多座含窒素化合物が、環状ポリアミン又はピラゾール環に置換基を有していてもよいヒドロトリス（ピラゾリル）ボレートであることを特徴とする請求項1記載の α -オレフィン重合体の製造方法。

【請求項3】 嵩高い電子吸引性基がホウ素原子に結合している中性又はアニオン性のホウ素化合物を液相中に存在させることを特徴とする請求項1又は2記載の α -オレフィン重合体の製造方法。

【請求項4】 α -オレフィンがエチレンであり、主生成物がヘキセンであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の α -オレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はバナジウム又はクロム系の触媒を用いて、液相中で α -オレフィンを重合する方法に関するものである。特に本発明は、多座含窒素配位子が配位したバナジウム又はクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物との、少くとも2成分の組合せから成る触媒を用いる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 バナジウムに多座含窒素配位子であるヒドロトリス（ピラゾリル）ボレートが配位した5価のバナジウム錯体とメチルアルミノキサンとの組合せから成る触媒を用いて、エチレン及びプロピレンを重合することは公知である（Organometallics, 14, 2627 (1995)）。また、クロムにヒドロトリス（ピラゾリル）ボレートが配位した3価のクロム錯体も知られているが、これを用いて α -オレフィンを重合することは知られていない。また、クロムに多座含窒素配位子である1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンが配位したクロム錯体も知られているが（Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol 33, 1877 (1994)）、このものを用いて α -オレフィンを重合することは知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 バナジウムにヒドロトリス（ピラゾリル）ボレートが配位したバナジウム錯体とアルミノキサンとの組合せから成る触媒を用いてエチレン等の重合を行う方法は、アルミノキサンを大量に使用しなければならないという問題がある。アルミノキサンの大量使用は、触媒費用の上昇のみならず、生成した α -オレフィン重合体からの触媒除去を困難にする。従って本発明は、多座含窒素配位子を有するバナジウム又

はクロム錯体と、アルミノキサン以外の成分との組合せから成る触媒を用いて、 α -オレフィン重合体を製造する方法を提供せんとするものである。

【0004】

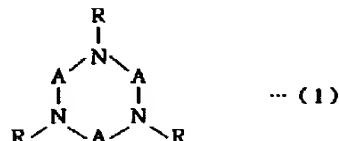
【課題を解決するための手段】 本発明によれば、多座含窒素配位子が配位したバナジウム又はクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物との、少くとも2成分の組合せから成る触媒の存在下に、液相中で α -オレフィンを重合することにより、 α -オレフィン重合体を製造することができる。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明で触媒調製に用いるバナジウム又はクロム錯体に配位させる多座含窒素配位子としては、通常は環状ポリアミン又はピラゾール環に置換基を有していてもよいヒドロトリス（ピラゾリル）ボレートが用いられる。環状ポリアミンとしては、一般式（1）で表わされる環に3個の窒素原子を有するものを用いるのが好ましい。

【0006】

20 【化1】



【0007】（式中、Aは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を表わす。Rは、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表わす）

一般式（1）におけるAとしては、内部に炭素-炭素二重結合を有していてもよいアルキレン基及びシクロアルキレン基、フェニレンなどのアリーレン基、トリレン基、キシリレン基などが挙げられる。またその置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリーロキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-トリルチオ基等のアリールチオ基が挙げられる。通常はAは炭素数1～6のアルキレン基であり、好ましくはメチレン基又はエチレン基である。

【0008】一般式（1）においてRで示される炭化水素基としては、炭素数1から20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基等が挙げられる。その置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリーロキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-トリルチオ基等のアリールチオ基等が挙げら

れる。

【0009】一般式(1)で表わされる環状ポリアミンのうちで通常用いられるのは、1, 3, 5-ヘキサヒドロトリアジン、1, 3, 5-トリヒドロカルビルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン及び1, 4, 7-トリヒドロカルビル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンである。1, 3, 5-トリヒドロカルビルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンとしては、1, 3, 5-トリフェニルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリアリルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリビニルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリベンジルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリシクロヘキシルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ-*n*-ヘキシルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリシクロペンチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ-*n*-ペンチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ-*n*-ブチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリイソブチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ-*n*-プロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリエチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン等を挙げることができ、1, 4, 7-トリヒドロカルビル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンとしては、1, 4, 7-トリフェニル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリアリル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリビニル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリベンジル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリシクロヘキシル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-*n*-ヘキシル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリシクロペンチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-*n*-ペンチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-*n*-ブチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリイソブチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリイソプロピル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-*n*-プロピル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリエチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン等を挙げることができる。

【0010】環状ポリアミンの配位したバナジウム及びクロム錯体は、公知の方法(例えばAngew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 1877 (19

94))で合成することができる。例えば、上述の環状ポリアミンと下記的一般式(2)で表わされるバナジウム又はクロム化合物とを、有機溶媒中で混合することにより、環状ポリアミンの配位したバナジウム又はクロム錯体を容易に調製することができる。

【0011】 $\text{MX}_n \quad \dots (2)$

【0012】(式中、Mはバナジウム又はクロムを表わし、Xは有機基、無機基、陰性原子又は電子供与性化合物を表わす。nはバナジウムの場合には1~5であり、クロムの場合には1~6である。なおnは2以上であるのが好ましく、かつnが2以上の場合には複数のXは互に異っていてもよい。)

【0013】一般式(2)において、バナジウムの価数は0価から5価であるが、3価が好ましく、クロムの価数は0から6価であるが、2価から4価が好ましい。有機基は通常は炭素数1から20の各種の基であり、例えば炭化水素基、アルコキシ基、アミド基、カルボキシ基、 β -ジケトナート基、 β -ケトカルボキシ基、 β -ケトエステル基、カルボニル基等である。炭化水素基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基等が挙げられる。無機基としては硝酸基、硫酸基、等が挙げられ、陰性原子としては酸素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、等を挙げることができる。電子供与性化合物は、窒素、酸素、リン、硫黄原子のいずれかを含む化合物である。窒素含有化合物としては、ニトリル、ニトロ化合物、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルアミノピリジン、ジメチルホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン、ピラゾール、イミダゾール等が挙げられる。酸素含有化合物としては、水、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。リン化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が挙げられる。硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が挙げられる。

【0014】好ましいバナジウム化合物としてはバナジウム(III)アセチルアセトナート、バナジウム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、バナジウム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジ

オナート)、 $V(C_6H_5COCHCO_6H_5)_3$ 、バナジウム(III)アセテート、バナジウム(III)2-エチルヘキサノエート、バナジウム(III)ベンゾエート、バナジウム(III)ナフテネート、 $V(CH_3COCHCOOCH_3)_3$ 、塩化(III)バナジウム、臭化(III)バナジウム、ヨウ化(III)バナジウム、フッ化(III)バナジウム等が挙げられる。

【0015】好ましいクロム化合物としては、クロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)、 $Cr(C_6H_5COCHCO_6H_5)_3$ 、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $Cr(CH_3COCHCOOCH_3)_3$ 、塩化(III)クロム、塩化(II)クロム、臭化(III)クロム、臭化(II)クロム、ヨウ化(III)クロム、ヨウ化(II)クロム、フッ化(III)クロム、フッ化(II)クロム等が挙げられる。

【0016】また窒素、酸素、リン、硫黄原子のいずれかを含む中性の電子供与性化合物が配位したバナジウム化合物としては、 $VCl_3(pyridine)_3$ 、 $VCl_3(CH_3CN)_3$ 、 $VCl_3(THF)_3$ 、 $VCl_3(1, 4-dioxane)_3$ 、 $VCl_3(Et_2O)_3$ 、 $VCl_3(PPh_3)_3$ 、 $VCl_3(thiophene)_3$ 等が挙げられる。中性の電子供与性化合物が配位したクロム化合物としては、 $CrCl_3(pyridine)_3$ 、 $CrCl_2(pyridine)_2$ 、 $CrCl_3(CH_3CN)_3$ 、 $CrCl_2(CH_3CN)_2$ 、 $CrCl_3(THF)_3$ 、 $CrCl_2(THF)_2$ 、 $CrCl_3(1, 4-dioxane)_3$ 、 $CrCl_2(1, 4-dioxane)_2$ 、 $CrCl_3(Et_2O)_3$ 、 $CrCl_2(Et_2O)_2$ 、 $CrCl_3(PPh_3)_3$ 、 $CrCl_2(PPh_3)_2$ 、 $CrCl_3(thiophene)_3$ 、 $CrCl_2(thiophene)_2$ 、 $PhCrCl_2(THF)_3$ 、 $Ph_2CrCl(THF)_3$ 、 $PhCrCl(THF)_2$ 、 $PhCrCl_2(1, 4-dioxane)_3$ 、 $Me_2CrCl(THF)_3$ 、 $(Me_3SiCH_2)_2CrCl(THF)_3$ 等が挙げられる(本明細書において、THFはテトラヒドロフラン、Etはエチル基、Phはフェニル基、Meメチル基をそれぞれ示す)。

【0017】環状ポリアミンとバナジウム又はクロム化合物とを反応させる反応媒体としての有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメ

トキシエタン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられるが、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル類が好ましい。

【0018】反応は通常は常圧下、かつ0℃から用いる有機溶媒の沸点までの任意の温度で行われる。反応時間は通常1分から48時間であるが、1分から24時間が好ましい。雰囲気は空気でもよいが、アルゴン等の不活性ガスが好ましい。環状ポリアミンが配位したバナジウム又はクロム錯体は、通常は固体として沈殿してくるので、濾過により有機溶媒から分離することができる。沈殿してこない場合には、冷却、溶媒留去、非溶媒の添加などにより沈殿させることができる。非溶媒としては通常はヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素を用いる。

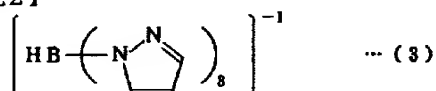
【0019】上記のようにして得られる環状ポリアミンが配位したバナジウム又はクロム錯体のうち、本発明において触媒調製に好んで用いられるのは、塩化(III)バナジウム-1, 3, 5-トリヒドロカルビルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化(III)バナジウム-1, 4, 7-トリヒドロカルビル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、塩化(III)クロム-1, 3, 5-トリヒドロカルビルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化(III)クロム-1, 4, 7-トリヒドロカルビル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン等である。この中でも特に好ましい金属錯体は、塩化(III)バナジウム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化(III)バナジウム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化(III)クロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化(III)クロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化(II)クロム-1, 3, 5-トリヒドロカルビル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン等である。この中でも特に好ましい金属錯体は、塩化(III)バナジウム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化(III)クロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化(III)クロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、クロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、ジフェニルクロロクロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、ジフェニルクロロクロム-

1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、クロロジメチルクロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、クロロジメチルクロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、クロロビス(トリメチルシリルメチル)クロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、クロロビス(トリメチルシリルメチル)クロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンなどである。

【0020】本発明において、環状ポリアミンと並んで多座含窒素配位子として用いられるのは、ピラゾール環に置換基を有していてもよい下記一般式(3)で表わされるヒドロトリス(ピラゾリル)ボレートである。

【0021】

【化2】



【0022】ピラゾール環の置換基としては、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、アリール基、ベンジル基、複素環基及びハロゲン原子などが挙げられる。アリール基及びベンジル基には更にアルキル基やアルコキシ基が置換していてもよい。このようなヒドロトリス(ピラゾリル)ボレートとしては、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-ヒープチル-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-フェニル-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-(p-トリル)-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-(p-アニル)-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-イソプロピル-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-イソプロピル-4-プロモ-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-イソプロピル-5-メチル-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-(2-チエニル)-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-ネオペンチル-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-(トリフルオロメチル)-5-メチル-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-メシチル-1-ピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-(9-アンスリル)-1-ピラゾリル)ボレート等を挙げることができる。なかでもピラゾール環の3位及び5位に置換基、特にC₁~C₆のアルキル基を有するものが好ましい。

【0023】これらのヒドロトリス(ピラゾリル)ボ

レートは、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等の周期律表の1族金属、タリウム、スズ化合物基又はアンモニウム基との塩として、バナジウム又はクロム化合物との反応に供される。スズ化合物基としては、一般式



【0025】で表わされるものが用いられる。上記式(4)において、3個のRは互に異っていてもよく、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル

基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基などを表わす。一般式(4)で表わされるスズ化合物基のいくつかを例示すると、トリメチルスズ基、トリブチルスズ基、トリフェニルスズ基、ジブチルクロロスズ基、ブチルジクロロスズ基、クロロジフェニルスズ基、ジクロロフェニルスズ基、トリクロロスズ基などが挙げられる。アンモニウム基としては、水素原子及び炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、アリル基などから選ばれた置換基が窒素原子に結合したものが用いられる。通常用いられるもののいくつかを例示すると、アンモニウム、メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、デシルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジベンジルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリエチルイソプロピルアンモニウム、トリエチルデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0026】ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレートが配位したバナジウム又はクロム錯体は、一般的には先の一般式(2)で表されるバナジウムまたはクロム化合物と、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート塩を所望の比率で有機溶媒中で混合し、好ましくは酸素分子の不存在下、通常は常圧で反応させることにより合成することができる。例えばヒドロトリス(ピラゾリル)ボレートが配位した2価のクロム錯体及びヒドロトリス(ピラゾリル)ボレートと有機基が配位した3価のクロム錯体は、本出願人の出願(特願平9-31880)に記載の方法により合成すればよい。

【0027】好ましいバナジウム化合物としては、バナジウム(III)アセチルアセトナート、バナジウム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、バナジウム(II)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)、V(C₆H₅COCH₂COCH₂H₅)₃、バナジウム(III)アセテート、バナジウム(III)2-エチルヘキサノエート、バナジウム(III)ベンゾエート、バナジウム(III)ナフテネート、V(CH₃COCH₂COOCH₃)₃、塩化(III)バナジウム、臭化(III)バナジウム、ヨウ化(III)バナジウム、フッ化(III)バナジウム等が挙げられる。

【0028】好ましいクロム化合物としては、クロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルア

セトナート、クロム (III) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム (III) (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)、 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCO}_6\text{H}_5)_3$ 、クロム (II) アセテート、クロム (III) アセテート、クロム (III) 2-エチルヘキサノエート、クロム (III) ベンゾエート、クロム (III) ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化 (III) クロム、塩化 (II) クロム、臭化 (III) クロム、臭化 (II) クロム、ヨウ化 (III) クロム、ヨウ化 (II) クロム、フッ化 (III) クロム、フッ化 (II) クロム等が挙げられる。また窒素、酸素、リン、硫黄原子のいずれかを含む中性の電子供与性化合物が配位したバナジウム化合物としては、 $\text{VCl}_3(\text{pyridine})_3$ 、 $\text{VCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ 、 $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ 、 $\text{VCl}_3(1, 4\text{-dioxane})_3$ 、 $\text{VCl}_3(\text{Et}_2\text{O})_3$ 、 $\text{VCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{VCl}_3(\text{thiophene})_3$ 等が挙げられる。中性の電子供与性化合物が配位したクロム化合物としては、 $\text{CrCl}_3(\text{pyridine})_3$ 、 $\text{CrCl}_2(\text{pyridine})_2$ 、 $\text{CrCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ 、 $\text{CrCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 、 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 、 $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ 、 $\text{CrCl}_3(1, 4\text{-dioxane})_3$ 、 $\text{CrCl}_2(1, 4\text{-dioxane})_2$ 、 $\text{CrCl}_3(\text{Et}_2\text{O})_3$ 、 $\text{CrCl}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ 、 $\text{CrCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{CrCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{CrCl}_3(\text{thiophene})_3$ 、 $\text{CrCl}_2(\text{thiophene})_2$ 、 $\text{PhCrCl}_2(\text{THF})_3$ 、 $\text{Ph}_2\text{CrCl}(\text{THF})_3$ 、 $\text{PhCrCl}(\text{THF})_2$ 、 $\text{PhCrCl}_2(1, 4\text{-dioxane})_3$ 、 $\text{Me}_2\text{CrCl}(\text{THF})_3$ 、 $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{CrCl}(\text{THF})_3$ 等が挙げられる。

【0029】ヒドロトリス (ピラゾリル) ボレート の塩とバナジウム又はクロム化合物とを反応させる際の反応溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、エーテル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類等が用いられる。これらのうちテトラヒドロフラン、エーテル、ジオキサン等の非プロトン性極性溶媒が好ましい。

【0030】反応は一般に-78℃から100℃、好ましくは-30℃から50℃で行われる。反応時間は、特に限定されるものではないが、通常1分から48時間、好ましくは1時間から24時間である。反応終了後、反

応溶媒を留去すると、目的物であるバナジウム又はクロム錯体と副生塩とが固体として残るので、これに副生塩は溶解しないが錯体は選択的に溶解する溶媒を加え、次いで濾過して副生塩を除去する。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を用いるのが好ましい。濾液からは溶媒を留去して錯体を回収し、これをテトラヒドロフランのようなエーテル溶媒に溶解して再結晶させる。再結晶は常温以下で行うのが好ましい。生成する錯体結晶中には、再結晶溶媒や共存する水が含まれていることもある。

【0031】このようにして得られたバナジウム又はクロム錯体に有機金属化合物を反応させると、有機基を含むバナジウム錯体又はクロム錯体を得られる。有機金属試薬としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、フェニルリチウム、フェニルマグネシウムプロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、トリメチルアルミニウムのような1族、2族、又は13族金属の金属アルキル、アラルキル、またはアリールが用いられる。

【0032】バナジウム錯体又はクロム錯体と有機金属化合物との反応は、テトラヒドロフランやエーテル等の有機溶媒中で両者を混合することにより行われる。反応は分子状酸素の不存在下に行うのが好ましい。反応温度は、通常は、-78℃から室温、好ましくは、-78℃から-30℃である。反応時間は、特に限定されるものではないが、1分から48時間、好ましくは1時間から24時間である。また反応溶媒中に、バナジウムまたはクロム錯体に配位できるような電子供与性化合物を存在させると、有機クロム錯体の収率が向上する点で好ましい。電子供与性化合物としては、窒素含有化合物が好ましく、特に、ピリジン、ジメチルアミノピリジンのようなピリジン類が好ましい。

【0033】反応終了後、溶媒を留去すると、有機基が結合した錯体と副生塩が固体として残るので、これに副生塩は溶解しないが錯体を選択的に溶解する溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を加えて錯体を溶解し、濾過して副生塩を除去する。濾液からは次いで溶媒を留去させて錯体を取得し、これをテトラヒドロフランなどに溶解させて再結晶させる。再結晶は常温以下で行うのが好ましい。

【0034】本発明において触媒調製に用いるのに好ましいヒドロトリス (ピラゾリル) ボレートを含むバナジウム錯体としては、[ヒドロトリス (ピラゾリル) ボレート] 二塩化バナジウムTHF錯体、[ヒドロトリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) ボレート] 二塩化バナジウムTHF錯体、[ヒドロトリス (3-メトキシ-1-ピラゾリル) ボレート] 二塩化バナジウムTHF錯体、[ヒドロトリス (3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル) ボレート] 二塩化バナジウムTHF錯体などのような塩素を含む錯体が挙げられる。

【0035】また、同様にクロム錯体としては、塩素、アルキル基、ベンジル基などを含むものが好ましく、例えば塩素を含むものとしては、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3-tert-ブチル-1-ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3,5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3-tert-ブチル-1-ピラゾリル)ボレート]塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3,5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)ボレート]塩化クロム(THF)錯体、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(tert-ブチルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(フェニルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(2,6-ジメチルフェニルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(2,6-ジイソプロピルフェニルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート(tert-ブチルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート(フェニルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート(2,6-ジメチルフェニルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート(2,6-ジイソプロピルフェニルイミド)塩化クロム錯体等が挙げられる。

【0036】アルキル基を含むものとしては、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]ジメチルクロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]ジメチルクロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]ジメチルクロム(4-ジメチルアミノピリジン)錯体、[ヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]ジメチルクロム(4-ジメチルアミノピリジン)錯体等を挙げることができる。

【0037】ベンジル基を含むものとしては、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]ジベンジルクロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]ジベンジルクロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]ジベンジルクロム(4-ジメチルアミノピリジン)錯体、[ヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]ジベンジルクロム(4-ジメチルアミノピリジン)錯体等を挙げることができる。上述のバナジウム錯体又はクロム錯体と組合せて触媒調製に用いられるアルキル

アルミニウム化合物としては、下記一般式(5)で表わされるものを用いるのが好ましい。

【0038】



【0039】(式中、 R^1 及び R^2 は、互に独立して、炭素数1~15、好ましくは1~8のアルキル基を表わし、Xはハロゲン原子を表わす。m, n, p, qはそれぞれ $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$ で、かつ $m + n + p + q = 3$ である数を表わす。好ましくはm, n, p, qはそれぞれ $1 \leq m \leq 3$, $0 \leq n \leq 1$, $0 \leq p \leq 1$, $0 \leq q \leq 1$ である数を表わす)

【0040】アルキルアルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウムを用いるのが好ましいが、他にもジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウム(セスキ)ハライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリドなどのようにトリアルキルアルミニウムのアルキル基の1個又は1.5個がハロゲン原子、アルコキシ基、水素原子などに置換されたアルキルアルミニウム化合物も用いられる。アルキルアルミニウム化合物は所望ならばいくつかを併用することもできる。

【0041】本発明では、上述のバナジウム錯体又はクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物との組合せから成る触媒を用いて、液相で α -オレフィンの重合を行う。溶媒としてはブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の鎖状あるいは脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の鎖状ハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素などが用いられる。所望ならばこれらのいくつかを併用してもよい。また、反応の原料である α -オレフィンを溶媒とすることもできる。触媒を構成するバナジウム錯体又はクロム錯体は、液相1リットルにつき、通常 $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5$ モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2$ モルの範囲で用いられる。特に $1.0 \times 10^{-5} \sim 0.05$ モルの範囲で用いるのが好ましい。また、アルキルアルミニウム化合物は、金属錯体1モルにつき通常0.05モル以上用いるが、0.1モル以上用いるのが好ましい。その上限は通常 1.0×10^{-4} モルである。

【0042】また、嵩高い電子吸引性基がホウ素原子に結合している中性又はアニオン性のホウ素化合物を反応溶媒中に添加すると触媒活性が向上するので好ましい。

嵩高い電子吸引性基としては、フェニル基やp-ニトロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基などの置換フェニル基が挙げられる。なかでもフェニル基又はペンタフルオロフェニル基を有するホウ素化合物が好ましく、ペンタフルオロフェニル基を有するホウ素化合物が特に好ましい。このようなホウ素化合物のいくつかを例示すると、中性のホウ素化合物としてはトリフェニルホウ素、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等が挙げられる。また、アニオン性のホウ素化合物としては、テトラフェニルボレートカリウム、テトラフェニルボレートナトリウム、テトラフェニルボレートリチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートカリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートリチウム、テトラフェニルボレートトリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリエチルアンモニウム等が挙げられる。

【0043】これらのホウ素化合物のうち、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートカリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートリチウム、テトラフェニルボレートトリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリエチルアンモニウムなどを用いるのが好ましい。

【0044】これらのホウ素化合物によって触媒活性が向上する理由は未だ定かではないが、重合反応における活性種であるカチオン性の金属種の安定化に寄与しているものと考えられる。これらのホウ素化合物は、触媒の金属錯体1モル当り0.001モル以上、特に0.01モル以上用いるのが好ましい。その上限は通常 1.0×10^4 モルである。

【0045】反応原料の α -オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、ブテン類など任意のものを用いることができる。生成する重合体は室温で固体の高重合度のものから室温で気体ないしは液体である低重合度のものまで多岐に亘るが、触媒の組成などを選択することにより、生成物の分布を制御することができる。重合反応は通常0~250℃、常圧~250kg/cm²で行われる。反応温度は好ましくは0~200℃、特に0~150℃である。また反応圧力は100kg/cm²以下が好ましい。反応時間は通常は1分~20時間、好ましくは0.5~6時間である。反応は回分式、半回分式又は連続式のいずれでも行うことができる。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0047】金属錯体の合成；金属錯体の合成はすべて常圧のアルゴン雰囲気下で行なった。

塩化(III)バナジウム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン（錯体A）の合成；テトラヒドロフラン15mlに、三塩化バナジウムテトラヒドロフラン錯体(VCl₃ (THF)₃) 789mg (2.1mmol)を加え、さらにこれに1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン0.75ml (3.3mmol)を加えた。室温で一晩攪拌したのち生成した沈殿を濾取し、ジエチルエーテルで洗浄して、紫色粉末の標記の錯体727mg (収率93%)を得た。

【0048】IR (Nujol/CsI) 1420, 1400, 1300, 1210, 1175, 1150, 1095, 1060, 1005, 980, 960, 725, 550, 325cm⁻¹

【0049】塩化(III)クロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン（錯体B）の合成；三塩化クロムテトラヒドロフラン錯体(CrCl₃ (THF)₃)を用いた以外は、錯体Aの合成と同様にして、紫色粉末の標記の錯体を98%の収率で得た。

【0050】IR (Nujol/CsI) 1420, 1410, 1300, 1210, 1170, 1150, 1090, 1060, 1010, 940, 730, 560, 380, 340cm⁻¹

【0051】塩化(II)クロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン（錯体C）の合成；二塩化クロムテトラヒドロフラン錯体(CrCl₂ (THF)₂)を用いた以外は、錯体Aの合成と同様にして、灰色がかった紫色粉末の標記の錯体を34%の収率で得た。

【0052】IR (Nujol/CsI) 3350, 1600, 1400, 1300, 1200, 1170, 1150, 1085, 1060, 1000, 925, 560, 380, 330cm⁻¹

【0053】ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン（錯体D）の合成；テトラヒドロフラン40mlに塩化(III)クロムテトラヒドロフラン錯体(CrCl₃ (THF)₃) 3.25g (8.7mmol)を加え、これにフェニルマグネシウムブロミド8.7mmolを含むテトラヒドロフラン溶液8.7mlを-15℃で加えた。室温で一晩攪拌したのち-15℃に冷却し、1, 4-ジオキサン12mlを加えて室温で更に一晩攪拌した。沈殿を除去したのち溶媒を留去し、さらにテトラヒドロフラン

15

ヘキサン混合溶媒から -20°C で再結晶して、緑色結晶のジクロロフェニルクロム錯体2.15g(収率60%)を得た。

【0054】融点 $118-121^{\circ}\text{C}$ (分解)。

IR(Nujol/NaCl) 3050, 1420, 1345, 1300, 1260, 1180, 1020, 920, 860, 730, 700cm^{-1}

このジクロロフェニルクロム錯体を原料として1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンと反応させることにより標記の錯体を収率85%で緑色粉末として得た。

IR(Nujol/CsI) 3050, 1560, 1420, 1270, 1185, 1120, 1090, 1020, 1010, 940, 930, 735, 715, 515, 500, 465, 375cm^{-1}

【0055】ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(錯体E)の合成; 1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンの代わりに1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンを用いる以外は錯体Dの合成と同様の方法で反応を行った。その結果、標記の錯体を収率55%で茶色粉末として得た。

IR(Nujol/CsI) 3040, 1560, 1410, 1390, 1330, 1290, 1260, 1200, 1160, 1140, 1100, 1040, 1020, 1000, 950, 925, 800, 725, 700, 540, 460, 340cm^{-1}

【0056】[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]二塩化バナジウム(テトラヒドロフラン)(錯体F)の合成; テトラヒドロフラン40mlに塩化バナジウム(III)570.9mg(1.53mmol)を加え、次いでカリウムヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート1.53mmolを含むテトラヒドロフラン懸濁液3.1mlを加えた。室温で一夜攪拌したのち溶媒を留去し、残渣を10mlのエーテルで洗浄したのち20mlの塩化メチレンで抽出した。塩化メチレンを留去し、残渣をテトラヒドロフラン-ヘキサン混合溶媒から再結晶させて、標記の錯体のうすい黄緑色の結晶性粉末333.5mg(収率22%)を得た。

【0057】融点 $292-295^{\circ}\text{C}$ (分解、未補正)。

IR(Nujol/CsI) 2540, 1580, 1540, 1450, 1420, 1390, 1370, 1290, 1200, 1155, 1070, 1050, 1030, 985, 920, 880, 860, 820, 800, 790, 750, 700, 680, 480, 450, 400, 380, 350, 310, 290cm^{-1}

【0058】[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(テトラヒドロフ

16

ラン)(錯体G)の合成; テトラヒドロフラン90mlに塩化クロム(III)231.0mg(0.62mmol)を加え、次いでカリウムヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート0.62mmolを含むテトラヒドロフラン懸濁液1.24mlを加えた。室温で一夜攪拌したのち溶媒を留去し、残渣を20mlのトルエンで抽出した。トルエンを留去し、残渣をテトラヒドロフラン-ヘキサン混合溶媒から再結晶させて、標記の錯体の緑色結晶145.5mg(収率48%)を得た。

【0059】融点 $251-252.5^{\circ}\text{C}$ (分解、未補正);

IR(Nujol/CsI) 2540, 1540, 1415, 1365, 1200, 1180, 1065, 1020, 860, 810, 790, 690, 650, 480, 380, 340, 310cm^{-1}

【0060】[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]塩化クロム(テトラヒドロフラン)(錯体H)の合成; テトラヒドロフラン15mlに塩化クロム(II)281.6mg(2.29mmol)を加え、次いでカリウムヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート2.29mmolを含むテトラヒドロフラン懸濁液4.6mlを加えた。室温で一夜攪拌したのち溶媒を留去し、残渣を10mlのヘキサンで洗浄したのち40mlの塩化メチレンで抽出した。塩化メチレンを留去し、残渣をテトラヒドロフランから再結晶させることにより、標記の錯体のうすい黄緑色の結晶性粉末293.3mg(収率24%)を得た。

【0061】融点 $>300^{\circ}\text{C}$;

IR(Nujol/CsI) 3105, 2540, 1545, 1450, 1415, 1200, 1070, 1050, 985, 900, 860, 815, 780, 740, 695, 650, 480, 420, 395, 320cm^{-1}

【0062】[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]ジメチルクロム(4-ジメチルアミノピリジン)(錯体I)の合成; テトラヒドロフラン5mlに錯体G79.7mg(0.16mmol)を加え、次いでこれに4-ジメチルアミノピリジン0.16mmolを含むテトラヒドロフラン溶液0.32mlを加えた。室温で一夜攪拌したのち -78°C に冷却し、メチルリチウム0.32mmolを含むエーテル溶液0.30mlを加えた。 -78°C で30分間攪拌したのち室温に戻し、一夜攪拌した。溶媒を留去し、残渣を10mlのトルエンで抽出した。トルエンを留去し、残渣をテトラヒドロフラン-エーテル混合溶液から再結晶させることにより、標記の錯体の赤色の結晶32.5mg(収率40%)を得た。

【0063】融点 $235-236^{\circ}\text{C}$ (分解、未補正);

IR(Nujol/CsI) 2510, 1610, 15

17

40, 1445, 1415, 1225, 1200, 1115, 1065, 1040, 1020, 980, 950, 850, 810, 775, 695, 655, 620, 535, 470 cm⁻¹

【0064】[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ヒラゾリル)ボレート]ジベンジルクロム(4-ジメチルアミノピリジン)(錯体J)の合成; 錯体Gの合成と同様の手法により得られた[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ヒラゾリル)ボレート]二塩化クロム(テトラヒドロフラン)錯体285.1mg(0.58mmol)を20mlのテトラヒドロフランに加えた。次いでこれに4-ジメチルアミノピリジン71.0mg

(0.58mmol)を加え、室温で一夜撹拌した。これを-78℃に冷却し、ベンジルマグネシウムクロリド1.16mmolを含むエーテル溶液2.32mlを加えた。-78℃で30分間撹拌したのち室温に戻し、さらに一夜撹拌した。次いでこれに1, 4-ジオキサン2.0mlを加え、さらに一夜撹拌した。溶媒を留去し、残渣を40mlのトルエンで抽出した。トルエンを留去し、残渣をテトラヒドロフラン-エーテル-ヘキサンの混合溶液から結晶化させて、標記の錯体の赤色結晶154.4mg(収率40%)を得た。

【0065】融点282-285℃(分解、未補正);

18

IR (Nujol/CsI) 2540, 1620, 1545, 1490, 1450, 1420, 1290, 1240, 1205, 1120, 1070, 1050, 1020, 980, 950, 880, 860, 820, 790, 765, 750, 700, 650, 600, 540, 480, 430, 290 cm⁻¹

【0066】実施例1~14

シュレンク管に錯体を入れ、管内をエチレンガスで置換した。管に溶媒を加え、次いでこれに50mlのエチレンガスを吹き込んだ。激しく撹拌しながら、トリエチルアルミニウムを加えた。次いで5分後にトリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素のトルエン溶液を加えて、20℃で激しく撹拌しながら重合反応を行わせた。所定時間反応させたのち塩化水素のメタノール溶液を加えて反応を停止させた。反応液を濾過してポリマーを取得した。濾液はウンデカンを標準物質としてガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。なお、表1において反応時間は、ホウ素化合物を添加した場合はその時点から計算し、ホウ素化合物を添加しない場合はトリエチルアルミニウムの添加時点から計算した。

【0067】

【表1】

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
錯体の種類	A	A	B	C	D	D	E	E
錯体の使用量 (μmol)	15	34	38	44	58	36	21	4.6
Hf(OTf) ₃ ・nH ₂ O の使用量 (mmol)	0.15	0.34	0.38	0.44	0.12	0.36	0.21	0.046
酸素化合物 の使用量 (mmol)	0	0.068	0	0	0	0	0.042	0
溶媒の種類	CHX	TL	TL	TL	TL	TL	TL	TL
溶媒の使用量 (ml)	6	13	15	17	23	14.4	8.4	1.7
反応時間 (h)	4	2	1	1	1	1	3	1
収 量 (mg)	C ₄ 留分	0	0	12.7	20.6	5.1	8.6	0
	C ₆ 留分	0	0	16.0	15.1	3.0	8.6	0
	C ₈ 留分	0	0	15.9	12.4	2.2	9.0	0
	C ₁₀ 留分	0	0	14.1	9.8	1.0	10.9	0
	C ₁₂ 留分	0	0	11.4	6.5	0.3	11.7	0
	C ₁₄ 留分	0	0	7.7	5.0	0.1	10.5	0
	ポリマー	13.5	57.8	10.5	68.7	2.0	97.8	287.5
触媒活性 *1	4	16	45	60	4	79	88	340

*1 g-生成物/g-金属・時間

CHX: シクロヘキサン

TL: トルエン

【0068】

30【表2】

21

表 1 (続き)

実施例		9	10	11	12	13	14
錯体の種類		F	F	G	H	I	J
錯体の使用量 (μmol)		24	22	30	9.3	8.5	8.8
トリス(4-tert-ブチルフェニル)ホウ素の使用量 (mmol)		0.24	0.22	0.6	0.093	0.085	0.098
酸素化合物の使用量 (mmol)		0	0.044	0.06	0.093	0.025	0.098
溶媒の種類		TL	TL	CHX	TL	CHX	TL
溶媒の使用量 (ml)		9.6	8.8	10.8	3.7	3.2	3.6
反応時間 (h)		1	1	1	1	1	1
収 量 (mg)	C ₄ 留分	7.7	6.6	1.7	2.8	0	4.6
	C ₆ 留分	6.3	3.0	0	0.8	0	2.3
	C ₈ 留分	6.2	2.1	0	0	0	0
	C ₁₀ 留分	5.8	3.0	0	0	0	0
	C ₁₂ 留分	5.1	2.1	0	0	0	0
	C ₁₄ 留分	4.5	1.0	0	0	0	0
	ポリマー	295.5	203.8	30.8	6.1	3.4	0.2
触媒活性 *1		270	197	20	20	8	14

*1 $\text{g-生成物} / \text{g-金属} \cdot \text{時間}$

CHX : シクロヘキサン

TL : トルエン